(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 6 월 29 일 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/111503 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 3/50 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C21B 7/00* (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015112

(22) 국제출원일: 2016 년 12 월 22 일 (22.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0183578 2015 년 12 월 22 일 (22.12.2015) KR

(71) 출원인: **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **이평수 (LEE, Pyung Soo)**; 35209 대전시 서구 청사로 148 602, Daejeon (KR). **박유인 (PARK, You In)**; 34118 대전시 유성구 가정로 43 106-1101, Daejeon (KR). **남승은 (NAM, Seung Eun)**; 34125 대전시 유성구 엑스포로 123 번길 65-38 201-1203, Daejeon (KR). **박호식 (PARK, Hosik)**; 35307 대전시 서구 계룡로 655-6 301, Daejeon (KR). **박아름이 (PARK, Ahrumi)**; 08856 서울시 관악구 난곡로 24 가길 57, Seoul (KR). **김성중 (KIM, Seong Joong)**; 35276 대전시 서구 신갈마로 211 번안길 63-6 가-101, Daejeon (KR). **장종산 (CHANG, Jong San)**; 34875 대전시 중구 수침로 138 103-204, Daejeon (KR). **박용기 (PARK, Yong Ki)**; 06288 서울시 강남구 남부순환로 3032 103-606, Seoul (KR).

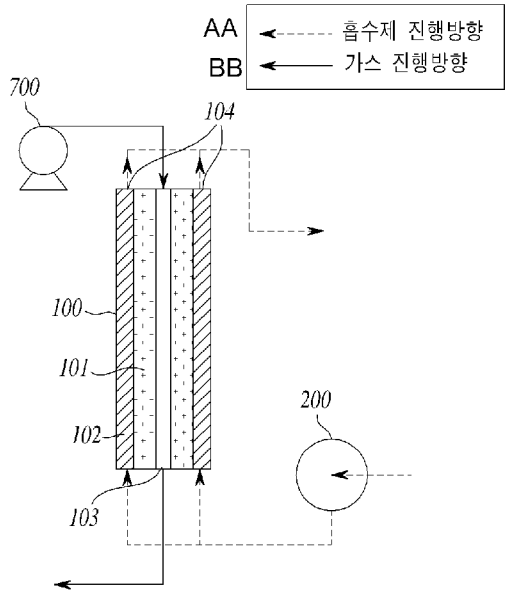
(74) 대리인: **이원희 (LEE, Won Hee)**; 06132 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2 차 8 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD AND APPARATUS FOR COLLECTING CARBON DIOXIDE AND RECOVERING HYDROGEN FROM STEELMAKING BYPRODUCT GAS

(54) **발명의 명칭** : 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집, 수소 회수 방법 및 장치



AA ... Absorbent moving direction
BB ... Gas moving direction

(57) **Abstract**: The present invention provides a method for collecting carbon dioxide and recovering hydrogen from steelmaking byproduct gas. A method and apparatus for collecting carbon dioxide and recovering hydrogen from steelmaking byproduct gas according to the present invention have the advantages in that by using a hollow fiber separating membrane and an absorbent the process is simpler than the prior art technology, the apparatus can be made smaller, and the apparatus has low installation and operating costs, etc. In addition, even in the case of gas which has not undergone a water-gas shift (WGS) reaction and contains moisture and other impurities, carbon dioxide can be stably separated and hydrogen can be recovered, thus providing the advantages in that the burden of pretreatment is low and energy efficiency is high.

(57) **요약서**: 본 발명은 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법 및 장치는 중공사 분리막과 흡수제를 통해 종래 기술보다 공정이 단순하고, 소형화 할 수 있으며, 낮은 설치비 및 운전 비용 등의 장점이 있다. 또한, 수성가스 반응(WGS)을 수행하지 않은 수분 및 기타 불순물이 함유되어 있는 가스의 경우에도 안정적으로 이산화탄소를 분리할 수 있고, 수소를 회수할 수 있어 전처리의 부담이 적고 에너지 효율이 높은 장점이 있다.

WO 2017/111503 A1

RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집, 수소 회수 방법 및 장치

기술분야

[1] 본 발명은 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집, 수소 회수 방법 및 이의 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중공사 분리막 내부로 공급되는 제철 부생가스를 흡수제와 접촉시켜 이산화탄소를 제거함으로써, 수소를 회수하고 흡수제에 흡수된 이산화탄소를 포집하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 제철 부생가스의 종류인 고로가스(BFG;Blast Furnace Gas) 및 전로가스(LDG;Linz-Donawitz Converter Gas) 등은 도 1에 나타낸 바와 같이 다량의 이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO)를 함유하고 있다. 기존 제철 부생가스의 사용은 체계적인 전환, 분리 및 회수 방법이 없었기 때문에 연소를 통해 열원을 생성하는 원료 가스로 사용되어 왔다(대한민국 공개특허 제10-2013-0002151호).

[4] 이 밖에 코크스로 가스(COG;Coke Oven Gas), 파이넥스 부생가스(FOG;Finex Off Gas) 등의 제철 부생가스도 있으며, 특히. 연소 후 생성되는 제철 부생가스는 다량의 이산화탄소를 함유하고 있어 아민 흡수법 등을 통해 2차적으로 이산화탄소를 제거하는 공정이 필요하다.

[5] 현재 제철 부생가스를 효율적으로 사용하기 위하여 수성가스 전환(WGS;Water-Gas Shift) 공정을 통해 수소를 생산하는 방법이 연구되고 있으며, 추가 반응 생성물은 이산화탄소이다. 수성가스 전환 반응 후 온도는 일반적으로 40 ℃ 이하이며, 이산화탄소와 수소를 분리하기 위한 전처리로 흡착제 등을 이용하여 수분을 제거하게 된다. 이때 수분 제거 후 이산화탄소를 제거하고 수소를 회수하기 위해서 흡수, 흡착, 분리막 법 등을 이용할 수 있다.

[6]

[7] 다만, 암모니아 계열의 흡수제를 이용한 흡수법의 경우 열역학적 평형에 크게 의존하기 때문에 에너지 소모가 많은 단점이 있고, 흡착법의 경우, 제철 부생가스의 많은 유량을 처리하기 위해서는 비이상적으로 흡착제의 양 및 기타 설비들이 들어가기 때문에 현실적으로 실현하기 어렵다.

[8] 또한, 분리막 법은 에너지 소모를 획기적으로 줄이고, 조밀한 구조가 가능하지만, 고분자막을 사용한 분리막 소재의 경우 낮은 수소/이산화탄소의 분리도(<2) 때문에 사용이 어려우며, 미세 기공을 갖는 무기(제올라이트, 탄소, 금속-유기 골격체(MOF) 등)재료의 경우에도 분리도가 10 이하로 분리 효율이 매우 떨어진다.

[9] 나아가, 팔라듐(Pd) 막을 이용한 수소/이산화탄소 분리의 경우 높은 분리도를 얻을 수 있지만 소재가 고가이며, 400 ℃ 이상에서 운용이 가능하기 때문에 현장 적용이 어렵다.

[10]

[11] 이에, 본 발명자들은 다공성 중공사막을 순환하는 흡수제를 통해 기체-액체 접촉, 제철 부생가스와 흡수제가 접촉하여, 부생가스로부터 용해도가 높은 이산화탄소를 선택적으로 흡수하여 수소를 회수하는 방법 및 장치를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 에너지 효율이 향상된 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법 및 장치를 제공하는 데 있다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[16] 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하는 단계(단계 1);

[17] 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 중공사(hollow fiber) 분리막의 중공사 내부로 주입하는 단계(단계 2);

[18] 제철 부생가스 중 이산화탄소가 선택적으로 흡수제에 용해될 수 있도록 상기 흡수 모듈 내의 압력을 조절하는 단계(단계 3); 및

[19] 이산화탄소가 용해된 흡수제와 흡수제에 용해되지 않은 수소를 포함하는 중공사 내부의 가스를 분리 배출하는 단계(단계 4);를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법을 제공한다.

[20]

[21] 또한, 본 발명은

[22] 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 중공사 분리막; 및 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간;을 포함하는 흡수 모듈;

[23] 상기 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하기 위한 흡수제 공급부;

[24] 상기 흡수 모듈의 중공사 분리막의 중공사 내부로 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 공급하기 위한 가스 공급부; 및

[25] 상기 흡수제로 용해되지 않은 수소를 포함하는 기체를 상기 흡수 모듈 외부로 배출하는 배출구;를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 제공한다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법 및 장치는 중공사 분리막과 흡수제를 통해 종래 기술보다 공정이 단순하고, 소형화 할 수 있으며, 낮은 설치비 및 운전 비용 등의 장점이 있다. 또한, 수성가스 반응(WGS) 이후 수분 및 기타 불순물이 함유되어 있는 가스의 경우에도 안정적으로 이산화탄소를 분리할 수 있고, 수소를 회수할 수 있어 전처리의 부담이 적고 에너지 효율이 높은 장점이 있다.

[28]

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 제철 부생가스인 고로가스(BFG) 및 전로가스(LDG)의 기체 조성과, 상기 가스들이 수성가스 전환 공정과 수분제거 공정을 거칠 때의 기체 조성을 나타낸 도표이고;

[30] 도 2는 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치에서 흡수 모듈의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이고;

[31] 도 3은 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치에서 흡수 모듈과 탈기 모듈의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이고;

[32] 도 4는 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치에서 흡수 모듈, 탈기 모듈 및 흡수제 탈기 탱크의 일례를 개략적으로 나타낸 모식도이고;

[33] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 수소 회수율과 이산화탄소 제거율을 나타낸 그래프이다.

[34]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[36] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[37]

[38] **<실시예 1> 제철 부생가스로부터 수소 회수 및 이산화탄소 포집**

[39] 도 2에 나타낸 바와 같이 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구성하였으며, 이때 흡수 모듈(100)의 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한, 상기 흡수 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다. 제철 부생가스로는 수성가스 전환(WGS)을 수행한 H_2(20.6 %), N_2(44.4%), CO_2(35%)의 조성을 갖는 가스를 사용하였다.

[40]

[41] 단계 1 : 흡수제로 물을 사용하여, 흡수제 충진 공간으로 500 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[42]

[43] 단계 2 : 흡수 모듈의 중공사 분리막 내부로 상기 제철 부생가스를 200 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[44]

[45] 단계 3 : 상기 흡수 모듈 내 흡수제는 3 atm의 압력을 유지하였고, 제철 부생가스는 2.5 atm의 압력을 유지하였다.

[46]

[47] 단계 4 : 흡수 모듈을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리 배출하였다.

[48]

[49] 상기 흡수제인 물은 외부 장치로부터 지속적으로 공급되도록 하였다.

[50]

[51] **<실시예 2> 제철 부생가스로부터 수소 회수 및 이산화탄소 포집**

[52] 도 4에 나타낸 바와 같이 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구성하였으며, 이때 흡수 모듈(100)의 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한, 상기 흡수 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다. 제철 부생가스로는 수성가스 전환(WGS)을 수행한 H_2(20.6 %), N_2(44.4%), CO_2(35%)의 조성을 갖는 가스를 사용하였다.

[53]

[54] 단계 1 : 흡수제로 물을 사용하여, 흡수제 충진 공간으로 500 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[55]

[56] 단계 2 : 흡수 모듈의 중공사 분리막 내부로 상기 제철 부생가스를 200 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[57]

[58] 단계 3 : 상기 흡수 모듈 내 흡수제는 3 atm의 압력을 유지하였고, 제철 부생가스는 2.5 atm의 압력을 유지하였다.

[59]

[60] 단계 4 : 흡수 모듈을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리 배출하였다.

[61]

[62] 이때, 상기 흡수 모듈(100)을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리하되, 흡수제에 용해된 이산화탄소를 분리하는 탈기 모듈(300)과, 흡수제 탈기 탱크(500)를 더 구성하여, 이산화탄소를 탈기하는 단계를 추가하였다.

[63] 이때 상기 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301)의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한,

상기 탈기 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다.

[64]

[65] 상기 단계 4를 수행한 이산화탄소가 용해된 흡수제를 흡수제 탈기 탱크(500)로 공급하고, 0.8 atm의 압력으로 감압하여 일부 용해된 이산화탄소를 탈기시켰다.

[66]

[67] 단계 a : 상기 흡수제 탈기 탱크에서 공급된 흡수제를 탈기 모듈(300)의 흡수제 충진 공간(302)으로 공급하였다.

[68]

[69] 단계 b : 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301) 내부 기체를 외부로 배출하는 것을 진행하였다.

[70]

[71] 단계 c : 상기 단계 a의 흡수제에 용해된 이산화탄소가 중공사 분리막(301) 내부로 탈기될 수 있도록, 제1 감압 펌프(400)를 이용하여 중공사 분리막 내부 기체를 0.02 atm으로 감압하였다.

[72]

[73] 단계 d : 이산화탄소가 탈기된 흡수제와 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301) 내부에서 탈기된 이산화탄소를 분리 배출하였다.

[74]

[75] **<실험예 1> 수소 회수율 및 이산화탄소 제거율 분석**

[76] 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치의 수소 회수 및 이산화탄소 제거 능력을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 분리한 수소를 포함하는 가스를 가스분석기(Gas Chromatography)를 통하여 분석였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[77]

[78] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구비한 실시예 1은 대략 90%의 수소 회수율과 이산화탄소 제거율을 나타냈으며, 실시예 2는 대략 95 % 이상의 수소 회수율과 이산화탄소 제거율을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 탈기 모듈(300) 및 흡수제 탈기 탱크(500)을 더 구비하여, 흡수제에 용해된 이산화탄소를 탈기하는 단계를 더 거친 실시예 2가 수소 회수율 및 이산화탄소 제거율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[79]

발명의 실시를 위한 형태

[80] 본 발명은

[81] 흡수 모듈(100)의 흡수제 충진 공간(102)으로 흡수제를 공급하는 단계(단계 1);

[82] 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 중공사(hollow fiber) 분리막(101)의 중공사 내부로 주입하는 단계(단계 2);

[83] 제철 부생가스 중 이산화탄소가 선택적으로 흡수제에 용해될 수 있도록 상기 흡수 모듈 내의 압력을 조절하는 단계(단계 3); 및

[84] 이산화탄소가 용해된 흡수제와 흡수제에 용해되지 않은 수소를 포함하는 중공사 내부의 가스를 분리 배출하는 단계(단계 4);를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법을 제공한다.

[85]

[86] 이때, 도 2 내지 도 4에 본 발명에 따른 수소 회수 장치 및 방법의 일례를 모식도를 통해 개략적으로 나타내었으며,

[87] 이하, 도 2 내지 도 4를 참조하여, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[88]

[89] 먼저, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법에 있어서, 단계 1은 흡수 모듈(100)의 흡수제 충진 공간(102)으로 흡수제를 공급하는 단계이다.

[90] 상기 단계 1에서는 흡수제를 흡수 모듈(100)의 흡수제 충진 공간(102)으로 공급하여, 제철 부생가스와 흡수제가 기체-액체 접촉을 할 수 있도록 한다.

[91]

[92] 일례로, 상기 흡수제는 흡수제 탈기 탱크(500)로부터 흡수제 공급부(200)를 통해 흡수제 충진 공간으로 공급되고, 이때 상기 흡수제가 공급되는 유량은 공급되는 제철 부생가스의 유량에 대응하여, 흡수제 공급부 내 펌프를 통해 유량을 변화시키는 것이 바람직하다.

[93] 이때, 흡수제가 공급되는 유량은 흡수 모듈이 1개 구비 될 시 100 ㎖/min 내지 1000 ㎖/min 일 수 있고, 200 ㎖/min 내지 800 ㎖/min 일 수 있으나, 제철 부생가스와 효과적으로 접촉할 수 있는 유량이라면 이에 제한하는 것은 아니며, 추가적인 흡수 모듈을 더 구비함에 따라 변경될 수 있다.

[94]

[95] 상기 흡수제는 흡수 모듈(100)의 하단에서 공급되어 상기 흡수제 충진 공간(102)을 흐른 후 상기 흡수 모듈의 상단으로 배출구(104)를 통해 배출되는 것이 바람직하나, 상기 흡수 모듈을 수평하게 설계하거나, 흡수 모듈을 통과하는 흡수제가 반대 방향으로 공급 및 배출할 수도 있어, 이에 제한하는 것은 아니다.

[96] 이때, 상기 흡수제는 흡수 모듈의 중공사 분리막(101)의 내부로 통과하지 못하며, 단지 중공사 분리막 내부의 기체와 접촉할 수 있다.

[97]

[98] 다음으로, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법에 있어서, 단계 2는 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 중공사 분리막(101)의 중공사 내부로 주입하는 단계이다.

[99] 상기 단계 2에서는 중공사 분리막(101)의 중공사 내부로 수소와 이산화탄소를 포함하는 제철 부생가스를 공급하여, 상기 단계 1에서 공급한 흡수제와

기체-액체 접촉을 할 수 있도록 한다.

[100]

[101] 상기 단계 2의 제철 부생가스는 가스 공급부(700)를 통해 공급될 수 있고, 이때 공급되는 유량은 가스 공급부를 통해 조절될 수 있다.

[102] 상기 공급되는 제철 부생가스의 유량은 50 ㎖/min 내지 1000 ㎖/min 일 수 있고, 바람직하게는 100 ㎖/min 내지 500 ㎖/min 일 수 있으나, 제철 부생가스가 흡수제와 효과적으로 접촉할 수 있는 유량이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[103]

[104] 상기 공급되는 제철 부생가스는 가스 공급부(700)를 통해 중공사 분리막(101) 내부로 공급되며, 이렇게 공급된 제철 부생가스는 중공사 분리막의 기공으로 확산되며, 흡수제 충진 공간(102)으로 유입되는 흡수제와 접촉하고, 대부분 제철 부생가스의 이산화탄소만 선택적으로 용해된다. 용해되지 않은 나머지 가스는 흡수 모듈(100) 외부로 배출구(103)을 통해 배출된다.

[105]

[106] 상기 단계 2의 제철 부생가스는 0.1 부피% 내지 80 부피%의 수소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.3 부피% 내지 45 부피%의 수소를 포함할 수 있다.

[107] 또한, 상기 단계 2의 제철 부생가스는 0.1 부피% 내지 80 부피%의 이산화탄소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 3 부피% 내지 50 부피%의 이산화탄소를 포함할 수 있다.

[108] 이때, 상기 제철 부생가스는 질소, 일산화탄소, 물, 산소 등을 더 포함할 수 있다.

[109]

[110] 또한, 상기 단계 2의 제철 부생가스는 수성가스 전환(WGS;Water-Gas Shift) 공정이 수행된 제철 부생가스를 사용할 수 있으며, 이때 수성가스 전환이 수행된 상기 제철 부생가스는 15 부피% 내지 50 부피%의 수소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 15 부피% 내지 40 부피%의 수소를 포함할 수 있다.

[111] 다만, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법은 수분이 포함된 제철 부생가스라 할지라도 하기 후술할 이산화탄소 분리 단계를 효율적으로 수행 가능하여, 수성가스 전환 공정이 꼭 수행된 가스가 필요한 것은 아니다.

[112]

[113] 나아가, 상기 수성가스 전환 공정이 수행된 제철 부생가스는 20 부피% 내지 50 부피%의 이산화탄소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 부피% 내지 40 부피%의 이산화탄소를 포함할 수 있다.

[114] 상기 수성가스 전환이란, 제철 부생가스인 고로가스(BFG;Blast Furnace Gas), 전로가스(LDG;Linz-Donawitz Converter Gas) 등에 포함된 일산화탄소를 다시 수증기와 반응시켜 수소를 생성하는 공정이며, 반응식은 하기와 같다.

[115]

[116] <반응식>

[117] $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

[118]

[119] 수소의 생성을 극대화하기 위해서는 모든 일산화탄소를 이 반응을 사용하여 이산화탄소로 및 수소로 변환시키는 것이 바람직하나, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치는 물과 일산화탄소가 포함된 가스라 할지라도 이산화탄소 포집 및 수소 회수가 가능한 장점이 있다.

[120]

[121] 또한, 상기 수성가스 전환 반응한 가스를 흡착제 등을 이용하여 수분 제거 공정을 더 추가할 수 있다.

[122] 상기 제철 부생가스, 수성가스 전환이 수행된 제철 부생가스, 수성가스 전환 이후 수분 제거 공정을 거친 제철 부생가스의 조성의 일례를 도 1에 나타내었다.

[123]

[124] 나아가, 상기 단계 2에서 제철 부생가스와 흡수제의 유량비(제철 부생가스 유량/흡수제 유량)는 0.01 내지 1일 수 있고, 0.05 내지 1일 수 있으며, 0.1 내지 1인 것이 바람직하나, 제철 부생가스와 흡수제가 효율적으로 접촉할 수 있는 유량비라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[125]

[126] 다음으로, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법에 있어서, 단계 3은 제철 부생가스 중 이산화탄소가 선택적으로 흡수제에 용해될 수 있도록 상기 흡수 모듈(100) 내의 압력을 조절하는 단계이다.

[127] 상기 단계 3에서는 상기 흡수 모듈(100) 내의 압력을 조절하여, 이산화탄소가 효과적으로 흡수제로 용해될 수 있도록 한다.

[128]

[129] 상기 제철 부생가스의 경우, 이산화탄소만 선택적으로 흡수제에 용해되는 특성을 보이지만, 일반적인 대기압 하에서는 용해도가 그리 높지 않으므로 흡수제 압력제어부와 가스 압력제어부를 통해 흡수 모듈(100) 내의 제철 부생가스와 흡수제의 압력을 조절한다.

[130] 이때, 흡수 모듈 내 제철 부생가스의 압력은 0.1 atm 내지 15 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atm 내지 10 atm 일 수 있으나, 이산화탄소가 효과적으로 흡수제에 용해될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[131] 또한, 흡수 모듈(100) 내 흡수제의 압력은 0.1 atm 내지 15 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atm 내지 10 atm 일 수 있으나, 이산화탄소가 효과적으로 흡수제에 용해될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[132]

[133] 이와 같이 흡수 모듈(100) 내 압력을 증가시키더라도 이산화탄소를 제외한 부생가스 내 다른 기체들은 흡수제에 용해되지 않으므로, 이산화탄소를 제철 부생가스로부터 효과적으로 분리할 수 있다.

[134] 다만, 흡수 모듈(100) 내 압력이 15 atm 을 초과하면, 중공사 분리막(101)이

붕괴될 우려가 있고, 0.1 atm 미만이면 이산화탄소가 효과적으로 용해되지 않을 수 있다.

[135]

[136] 다음으로, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법에 있어서, 단계 4는 이산화탄소가 용해된 흡수제와 흡수제에 용해되지 않은 수소를 포함하는 가스를 배출하는 단계이다.

[137]

[138] 상기 단계 4에서는 흡수제에 용해되지 않고, 수소가 포함된 가스와 흡수제를 분리 배출하여 용이하게 수소를 회수할 수 있도록 한다.

[139]

[140] 또한, 상기 단계 4의 이산화탄소가 용해된 흡수제로부터 이산화탄소를 탈기하는 단계(단계 5);를 더 포함할 수 있다.

[141]

[142] 상기 단계 4에서 분리 배출된 흡수제는 흡수제 탈기 탱크(500)로 이송되어 저장될 수 있고, 이때 흡수제 탈기 탱크 내의 압력은 상압 또는 진공일 수 있으나, 흡수제 내 이산화탄소가 탈기될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[143] 이때, 일부 흡수제에 용해된 이산화탄소를 탈기 시킬 수 있으며 이를 흡수 모듈(100)의 중공사 분리막(101) 내부로 공급할 수 있다.

[144]

[145] 나아가, 본 발명은 상기 흡수 모듈(100)에서 분리된 이산화탄소가 용해된 흡수제를 탈기 모듈(300)의 흡수제 충진 공간(302)으로 공급하는 단계(단계 a); 탈기 모듈의 중공사 분리막(301) 내부 기체를 외부로 배출하는 단계(단계 b); 상기 흡수제에 용해된 이산화탄소가 탈기될 수 있도록 상기 탈기 모듈 내의 압력을 조절하는 단계(단계 c); 이산화탄소가 탈기된 흡수제와 탈기된 이산화탄소를 분리 배출하는 단계(단계 d);를 더 포함할 수 있다.

[146]

[147] 상기 단계 a에서는 상기 단계 1과 유사하게, 상기 흡수 모듈(100)을 통과하여 이산화탄소를 흡수한 흡수제를 탈기 모듈(300)의 흡수제 충진 공간으로 공급하여, 흡수제 내 이산화탄소가 탈기할 수 있도록 한다.

[148] 상기 흡수제는 흡수 모듈(100)의 상단에서 공급되어 상기 탈기 모듈(300)의 흡수제 충진 공간(302)을 흐른 후 상기 탈기 모듈의 하단으로 배출되는 것이 바람직하나, 상기 탈기 모듈을 수평하게 설계하거나, 탈기 모듈을 통과하는 흡수제를 반대 방향으로 공급 및 배출할 수도 있어, 이에 제한하는 것은 아니다.

[149]

[150] 이때, 상기 흡수제는 탈기 모듈의 중공사 분리막(301)의 내부로 통과하지 못하며, 단지 중공사 분리막 내부의 기체와 접촉할 수 있다.

[151] 상기 단계 a를 수행한 흡수제는 탈기 모듈(300) 외부로 배출구(305)를 통해 배출되고 다시 상기 흡수 모듈(100)에 공급되어 순환될 수 있다.

[152]

[153] 상기 단계 b에서는 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301) 내부 기체가 외부로 배출될 수 있도록 상압 또는 진공 상태로 조절할 수 있으나, 이산화탄소가 탈기될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[154] 상기 단계 b의 중공사 분리막(301) 내부 공간으로 중공사 분리막 외부에 흡수제에 용해된 이산화탄소가 탈기되어 공급될 수 있고, 이산화탄소가 최종적으로 분리되어 배출구(304)를 통해 배출될 수 있다.

[155]

[156] 상기 단계 c에서는 상기 탈기 모듈(300) 내의 압력을 조절하여, 흡수제에 용해된 이산화탄소가 효과적으로 탈기 모듈의 중공사 분리막(301) 내부로 탈기될 수 있도록 한다.

[157] 이때, 제1 감압 펌프(400)를 통해 탈기 모듈(300) 내의 기체와 흡수제의 압력을 조절한다.

[158] 이때, 탈기 모듈(300) 내 기체인 이산화탄소의 압력은 0.01 atm 내지 2 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.1 atm 내지 1.5 atm 일 수 있으나, 흡수제에 용해된 이산화탄소가 효과적으로 탈기될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[159]

[160] 상기 단계 d에서는 이산화탄소가 탈기된 흡수제와 탈기된 이산화탄소가 분리 배출되며(각각, 탈기된 이산화탄소를 포함하는 가스는 배출구 304를 통해, 이산화탄소가 제거된 흡수제는 배출구 305를 통해), 상기 이산화탄소가 탈기된 흡수제는 다시 상기 흡수 모듈(100)로 재공급되어 순환할 수 있다.

[161]

[162] 또한, 본 발명은 상기 단계 4에서 분리 배출된 수소를 포함하는 가스를 기체 분리막을 사용하여 수소(H_2)를 정제하는 단계(단계 6);를 더 포함할 수 있다.

[163] 상기 단계 6에서는 기체 분리막을 통해 상기 단계 4의 수소를 포함하는 가스에서 질소를 분리하거나, 또는 가장 바람직하게는 수소를 제외한 가스를 분리하여, 최종적으로 수소를 정제할 수 있다. 이때 상기 질소 분리, 또는 수소를 제외한 가스 분리에 사용되는 기체 분리막은 통상의 기술자에 의해 공지 발명된 것을 사용할 수 있다.

[164]

[165] 또한, 본 발명은

[166] 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 중공사 분리막(101) 및

[167] 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간(102)을 포함하는 흡수 모듈(100);

[168] 상기 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하기 위한 흡수제 공급부(200);

[169] 상기 흡수 모듈의 중공사 분리막의 중공사 내부로 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2

)를 포함하는 제철 부생가스를 공급하기 위한 가스 공급부(700); 및

[170] 상기 흡수제로 용해되지 않은 수소를 포함하는 기체를 상기 흡수 모듈 외부로 배출하는 배출구(103);를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 제공한다.

[171]

[172] 이때, 도 2 내지 도 4에 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치의 일례를 모식도를 통해 개략적으로 나타내었으며,

[173] 이하, 도 2 내지 도 4를 참조하여, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치에 대하여 상세히 설명한다.

[174]

[175] 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치는, 내부 유체의 누출을 방지하고, 보호하는 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 다공성의 중공사 분리막(101); 및 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간(102);을 포함하는 흡수 모듈(100);로 구성될 수 있고,

[176] 상기 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하기 위한 흡수제 공급부(200); 상기 흡수 모듈의 중공사 분리막의 중공사 내부로 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 공급하기 위한 가스 공급부(700); 및 상기 흡수제로 용해되지 않은 수소를 포함하는 기체를 상기 흡수 모듈 외부로 배출하는 배출구(103);를 포함한다.

[177]

[178] 이때, 상기 중공사 분리막(101)의 표면은 미세 기공 형태이며, 흡수제의 확산은 불가능하고, 제철 부생가스는 통과 가능하다. 또한, 상기 중공사 분리막은 흡수제와 접촉하는 형태를 이룰 수 있다.

[179]

[180] 나아가, 상기 중공사 분리막(101) 내부에 공급되는 제철 부생가스 중, 이산화탄소는 고압에서 흡수제에 대한 용해도는 높지만, 나머지 기체인 수소, 질소 등은 흡수제에 대한 용해도가 높지 않다. 따라서 중공사 분리막 내부를 통과하는 제철 부생가스는 상기 중공사 분리막과 흡수제의 계면에서 이산화탄소가 흡수제 용해되어 분리되고, 나머지 용해되지 않은 가스는 배출된다.

[181]

[182] 또한, 상기 장치는,

[183] 상기 흡수 모듈 내 제철 부생가스의 압력을 제어하는 가스 압력제어부; 및

[184] 상기 흡수 모듈 내 흡수제의 압력을 제어하는 흡수제 압력제어부;를 더 포함할 수 있다.

[185]

[186] 상기 제철 부생가스의 경우, 이산화탄소만 선택적으로 흡수제에 용해되는

특성을 보이지만, 일반적인 대기압 하에서는 이산화탄소의 용해도가 그리 높지 않으므로 흡수제 압력제어부와 가스 압력제어부를 통해 흡수 모듈 내의 제철 부생가스와 흡수제의 압력을 조절한다. 상기와 같이 흡수 모듈 내 압력을 증가시키더라도 이산화탄소를 제외한 부생가스 내 다른 기체들은 흡수제에 용해되지 않으므로, 이산화탄소를 선택적으로 제철 부생가스로부터 효과적으로 분리할 수 있다.

[187]

[188] 나아가, 상기 장치는,

[189] 상기 흡수 모듈과 연결되어 흡수제가 통과하는 탈기 모듈(300); 및 상기 탈기 모듈 내부의 압력을 조절하는 제1 감압 펌프(400);를 더 포함할 수 있고,

[190] 상기 탈기 모듈은,

[191] 하우징; 상기 하우징 내에 장착되어 상기 분리된 이산화탄소가 중공사 외부로 투입되는 중공사 분리막(301); 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간(302); 및 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 내부인 이산화탄소 탈기 공간(303);을 포함한다.

[192]

[193] 상기 탈기 모듈(300)은 상기 흡수 모듈(100)과 유사한 중공사 분리막을 사용할 수 있으며, 흡수제는 상기 기술한 바와 같이 순환하며 공급되므로, 상기 흡수 모듈의 흡수제와 동일하다. 다만, 상기 흡수 모듈을 통과한 흡수제는 이산화탄소가 다량 용해되어 있어, 탈기 모듈에서 상기 흡수제에 용해된 이산화탄소를 탈기할 수 있다.

[194]

[195] 구체적으로, 탈기 모듈의 중공사 분리막(301) 외부에 공급되는 흡수제는 상기 중공사 분리막과 중공사 분리막 내부 이산화탄소 탈기 공간(303)에 존재하는 기체와 접촉하고, 흡수제에 용해된 이산화탄소가 이산화탄소 탈기 공간으로 탈기되어 탈기가 수행된 흡수제와 분리 배출된다.

[196]

[197] 또한, 상기 장치는,

[198] 상기 흡수 모듈(100) 및 탈기 모듈(300)과 연결된 흡수제 탈기 탱크(500); 및 상기 흡수제 탈기 탱크 내부의 압력을 조절하는 제2 감압 펌프(600);를 더 포함할 수 있다.

[199] 상기 흡수제 탈기 탱크(500)는 상기 흡수 모듈(100) 및 탈기 모듈(300)을 순환하는 흡수제를 저장한다. 이때, 상기 흡수제 탈기 탱크 내부의 압력을 조절하는 제2 감압 펌프를 통해 0.5 atm 내지 0.9 atm의 압력으로 감압할 수 있고, 이때 흡수제 내부에 용해되어 있던 이산화탄소가 일부 분리될 수 있으며, 상기 일부 분리된 이산화탄소는 흡수 모듈의 중공사 분리막(101) 내부로 이송될 수 있다.

[200]

[201] 또한, 상기 장치는,

[202] 상기 흡수 모듈과 연결되고, 흡수 모듈에서 배출되는 가스에서 수소(H_2)를 정제하기 위한 기체 분리막을 더 포함할 수 있다.

[203] 상기 기체 분리막을 통해 상기 흡수 모듈을 통과한 수소를 포함하는 가스에서 질소를 분리하거나, 또는 수소를 제외한 가스를 분리하여, 최종적으로 수소를 정제할 수 있다. 이때 질소 분리, 또는 수소를 제외한 가스 분리에 사용되는 기체 분리막은 통상의 기술자에 의해 공지 발명된 것을 사용할 수 있다.

[204]

[205] 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 중공사 분리막은 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오르에틸렌(PCTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리프로필렌(PP), 퍼플루오르알콕시 알칸(perfluoroalkoxy alkanes), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(fluorinated ethylene propylene), 에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE), 에틸렌플루오리네이티드에틸렌프로필렌(EFEP) 및 폴리페닐린(polyphenylene) 등을 사용할 수 있으나, 제철 부생가스를 통과시킬 수 있고, 흡수제의 확산을 방지하며 미세 기공을 갖는 중공사형 분리막을 형성할 수 있는 소재라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[206]

[207] 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.001 ㎛ 내지 2 ㎛일 수 있고, 0.001 ㎛ 내지 1 ㎛일 수 있으나, 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 중공사 분리막을 통해 기체-액체 접촉이 효과적으로 이루어질 수 있는 기공 크기라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[208]

[209] 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 중공사 분리막의 기공율은 10 % 내지 90 %일 수 있고, 20 % 내지 80 % 일 수 있으나, 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 중공사 분리막을 통해 기체-액체 접촉이 효과적으로 이루어질 수 있는 기공율이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[210]

[211] 상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈의 흡수제는 물, 폴리프로필렌 카보네이트(PC) 및 폴리에틸렌글리콜 디메틸 에테르(PEGDME) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 물을 사용할 수 있으나, 이산화탄소를 선택적으로 흡수 가능하고 중공사형 분리막을 통과하지 못하는 유체라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[212]

[213] 상기 흡수 모듈 또는 탈기 모듈은 적어도 1개 이상이 직렬 연결 또는 병렬 연결 또는 직렬 병렬 혼합 연결될 수 있다.

[214]

[215] 한편, 본 발명의 상기 방법 및 장치에 있어서,

[216] 흡수 모듈의 배출구는 최종적으로 제철 부생가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 흡수시킨 흡수제를 분리 배출하는 배출구(104) 및 이산화탄소가 제거된 가스(수소를 포함하는 가스)를 분리 배출하는 배출구(103)를 각각 구비하여 배출시키는 것이 바람직하고, 상기 배출구는 흡수 모듈과 유기적으로 연결되어 있거나, 또는 흡수 모듈에 직접적으로 장치되어 있을 수 있다.

[217] 또한, 탈기 모듈에서도 상기 흡수 모듈과 같이,

[218] 탈기 모듈의 배출구는 흡수제로부터 이산화탄소를 탈기시킨 후, 최종적으로 이산화탄소를 포함하는 가스를 분리 배출하는 배출구(304) 및 이산화탄소가 탈기된 후의 흡수제를 배출하는 배출구(305)를 각각 구비하여 배출시키는 양태가 바람직하고, 상기 배출구는 탈기 모듈과 유기적으로 연결되어 있거나, 또는 탈기 모듈에 직접적으로 장치되어 있을 수 있다.

[219] 상술된 각각의 모듈의 배출구는 모듈로부터 배출되는 가스 또는 흡수제를 추가의 공정을 수행할 수 있도록 하는 후속 장치와 유기적으로 연결되거나, 또는 재사용 할 수 있도록 순환될 수 있다.

[220]

[221] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[222] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[223]

[224] **<실시예 1> 제철 부생가스로부터 수소 회수 및 이산화탄소 포집**

[225] 도 2에 나타낸 바와 같이 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구성하였으며, 이때 흡수 모듈(100)의 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한, 상기 흡수 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다. 제철 부생가스로는 수성가스 전환(WGS)을 수행한 H_2(20.6 %), N_2(44.4%), CO_2(35%)의 조성을 갖는 가스를 사용하였다.

[226]

[227] 단계 1 : 흡수제로 물을 사용하여, 흡수제 충진 공간으로 500 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[228]

[229] 단계 2 : 흡수 모듈의 중공사 분리막 내부로 상기 제철 부생가스를 200 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[230]

[231] 단계 3 : 상기 흡수 모듈 내 흡수제는 3 atm의 압력을 유지하였고, 제철 부생가스는 2.5 atm의 압력을 유지하였다.

[232]

[233] 단계 4 : 흡수 모듈을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리 배출하였다.

[234]

[235] 상기 흡수제인 물은 외부 장치로부터 지속적으로 공급되도록 하였다.

[236]

[237] **<실시예 2> 제철 부생가스로부터 수소 회수 및 이산화탄소 포집**

[238] 도 4에 나타낸 바와 같이 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구성하였으며, 이때 흡수 모듈(100)의 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한, 상기 흡수 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다. 제철 부생가스로는 수성가스 전환(WGS)을 수행한 H_2(20.6 %), N_2(44.4%), CO_2(35%)의 조성을 갖는 가스를 사용하였다.

[239]

[240] 단계 1 : 흡수제로 물을 사용하여, 흡수제 충진 공간으로 500 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[241]

[242] 단계 2 : 흡수 모듈의 중공사 분리막 내부로 상기 제철 부생가스를 200 ㎖/min의 유량으로 공급하였다.

[243]

[244] 단계 3 : 상기 흡수 모듈 내 흡수제는 3 atm의 압력을 유지하였고, 제철 부생가스는 2.5 atm의 압력을 유지하였다.

[245]

[246] 단계 4 : 흡수 모듈을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리 배출하였다.

[247]

[248] 이때, 상기 흡수 모듈(100)을 통과한 제철 부생가스인 수소를 포함하는 가스와 이산화탄소가 용해된 흡수제를 분리하되, 흡수제에 용해된 이산화탄소를 분리하는 탈기 모듈(300)과, 흡수제 탈기 탱크(500)를 더 구성하여, 이산화탄소를 탈기하는 단계를 추가하였다.

[249] 이때 상기 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301)의 평균 기공 크기는 0.2 ㎛이고, 유효막 면적은 0.2 m^2이며, 소재는 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한, 상기 탈기 모듈을 2개를 구비하여 직렬 연결하였다.

[250]

[251] 상기 단계 4를 수행한 이산화탄소가 용해된 흡수제를 흡수제 탈기 탱크(500)로 공급하고, 0.8 atm의 압력으로 감압하여 일부 용해된 이산화탄소를 탈기시켰다.

[252]

[253] 단계 a : 상기 흡수제 탈기 탱크에서 공급된 흡수제를 탈기 모듈(300)의 흡수제 충진 공간(302)으로 공급하였다.

[254]

[255] 단계 b : 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301) 내부 기체를 외부로 배출하는

것을 진행하였다.

[256]

[257] 단계 c : 상기 단계 a의 흡수제에 용해된 이산화탄소가 중공사 분리막(301) 내부로 탈기될 수 있도록, 제1 감압 펌프(400)를 이용하여 중공사 분리막 내부 기체를 0.02 atm으로 감압하였다.

[258]

[259] 단계 d : 이산화탄소가 탈기된 흡수제와 탈기 모듈(300)의 중공사 분리막(301) 내부에서 탈기된 이산화탄소를 분리 배출하였다.

[260]

[261] **<실험예 1> 수소 회수율 및 이산화탄소 제거율 분석**

[262] 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치의 수소 회수 및 이산화탄소 제거 능력을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 분리한 수소를 포함하는 가스를 가스분석기(Gas Chromatography)를 통하여 분석였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[263]

[264] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치를 구비한 실시예 1은 대략 90%의 수소 회수율과 이산화탄소 제거율을 나타냈으며, 실시예 2는 대략 95 % 이상의 수소 회수율과 이산화탄소 제거율을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 탈기 모듈(300) 및 흡수제 탈기 탱크(500)을 더 구비하여, 흡수제에 용해된 이산화탄소를 탈기하는 단계를 더 거친 실시예 2가 수소 회수율 및 이산화탄소 제거율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[265]

산업상 이용가능성

[266] 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법 및 장치는 중공사 분리막과 흡수제를 통해 종래 기술보다 공정이 단순하고, 소형화 할 수 있으며, 낮은 설치비 및 운전 비용 등의 장점이 있다. 또한, 수성가스 반응(WGS) 이후 수분 및 기타 불순물이 함유되어 있는 가스의 경우에도 안정적으로 이산화탄소를 분리할 수 있고, 수소를 회수할 수 있어 전처리의 부담이 적고 에너지 효율이 높은 장점이 있다.

[267]

서열목록 Free Text

[268] 100 : 흡수 모듈

[269] 101 : 흡수 모듈의 중공사 분리막

[270] 102 : 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간

[271] 103 : 배출구(가스)

[272] 104 : 배출구(흡수제)

[273] 200 : 흡수제 공급부

[274] 300 : 탈기 모듈

[275] 301 : 탈기 모듈의 중공사 분리막

[276] 302 : 탈기 모듈의 흡수제 충진 공간

[277] 303 : 이산화탄소 탈기 공간

[278] 304 : 배출구(가스)

[279] 305 : 배출구(흡수제)

[280] 400 : 제1 감압 펌프

[281] 500 : 흡수제 탈기 탱크

[282] 600 : 제2 감압 펌프

[283] 700 : 가스 공급부

[284]

청구범위

[청구항 1] 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하는 단계(단계 1);
수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 중공사(hollow fiber) 분리막의 중공사 내부로 주입하는 단계(단계 2);
제철 부생가스 중 이산화탄소가 선택적으로 흡수제에 용해될 수 있도록 상기 흡수 모듈 내의 압력을 조절하는 단계(단계 3); 및
이산화탄소가 용해된 흡수제와 흡수제에 용해되지 않은 수소를 포함하는 중공사 내부의 가스를 분리 배출하는 단계(단계 4);를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 단계 2의 제철 부생가스는 0.1 부피% 내지 80 부피%인 수소 및 0.1 부피% 내지 80 부피%인 이산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 단계 2의 제철 부생가스는 수성가스 전환(WGS;Water-Gas Shift) 공정이 수행된 제철 부생가스 또는 수성가스 전환이 수행되지 않은 제철 부생가스이고, 상기 수성가스 전환이 수행된 제철 부생가스는 15 부피% 내지 50 부피%인 수소 및 20 부피% 내지 50 부피%인 이산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 단계 4의 이산화탄소가 용해된 흡수제로부터 이산화탄소를 탈기하는 단계(단계 5);를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제철 부생가스와 흡수제의 유량비(제철 부생가스 유량/흡수제 유량)는 0.01 내지 1인 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 단계 4에서 분리된 수소를 포함하는 가스를 기체 분리막을 사용하여 수소(H_2)를 정제하는 단계(단계 6);를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 단계 3에서 흡수 모듈 내의 압력은 0.1 atm 내지 15 atm으로 조절되는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 방법.

[청구항 8] 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 중공사 분리막; 및 상기 중공사

분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간;을 포함하는 흡수 모듈;
상기 흡수 모듈의 흡수제 충진 공간으로 흡수제를 공급하기 위한 흡수제 공급부;
상기 흡수 모듈의 중공사 분리막의 중공사 내부로 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 제철 부생가스를 공급하기 위한 가스 공급부; 및
상기 흡수제로 용해되지 않은 수소를 포함하는 기체를 상기 흡수 모듈 외부로 배출하는 배출구;를 포함하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 장치는,
상기 흡수 모듈 내 제철 부생가스의 압력을 제어하는 가스 압력제어부; 및
상기 흡수 모듈 내 흡수제의 압력을 제어하는 흡수제 압력제어부;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 장치는,
상기 흡수 모듈과 연결되어 흡수제가 통과하는 탈기 모듈; 및
상기 탈기 모듈 내부의 압력을 조절하는 제1 감압 펌프;를 더 포함하고,
상기 탈기 모듈은,
하우징; 상기 하우징 내에 장착되어 상기 분리된 이산화탄소가 중공사 외부로 투입되는 중공사 분리막; 상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충진 공간; 및
상기 중공사 분리막을 구성하는 중공사 분리막 내부인 이산화탄소 탈기 공간;을 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 장치는,
상기 흡수 모듈과 연결되고, 흡수 모듈에서 배출되는 가스에서 수소(H_2)를 정제하기 위한 기체 분리막을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 장치는,
상기 흡수 모듈 및 탈기 모듈과 연결된 흡수제 탈기 탱크; 및
상기 흡수제 탈기 탱크 내부의 압력을 조절하는 제2 감압 펌프;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 13] 제8항 또는 제10항에 있어서,
상기 중공사 분리막은 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE),
폴리클로로트리플루오르에틸렌(PCTFE),
폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리프로필렌(PP), 퍼플루오르알콕시 알칸(perfluoroalkoxy alkanes), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(fluorinated ethylene propylene),
에틸렌테트라플루오로에틸렌(ETFE),
에틸렌플루오리네이티드에틸렌프로필렌(EFEP) 및
폴리페닐린(polyphenylene)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 14] 제8항 또는 제10항에 있어서,
상기 중공사 분리막의 평균 기공 크기는 0.001 ㎛ 내지 1 ㎛이고, 기공율은 10 % 내지 90 %인 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[청구항 15] 제8항 또는 제10항에 있어서,
상기 흡수제는 물, 폴리프로필렌 카보네이트(PC) 및 폴리에틸렌글리콜 디메틸 에테르(PEGDME)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

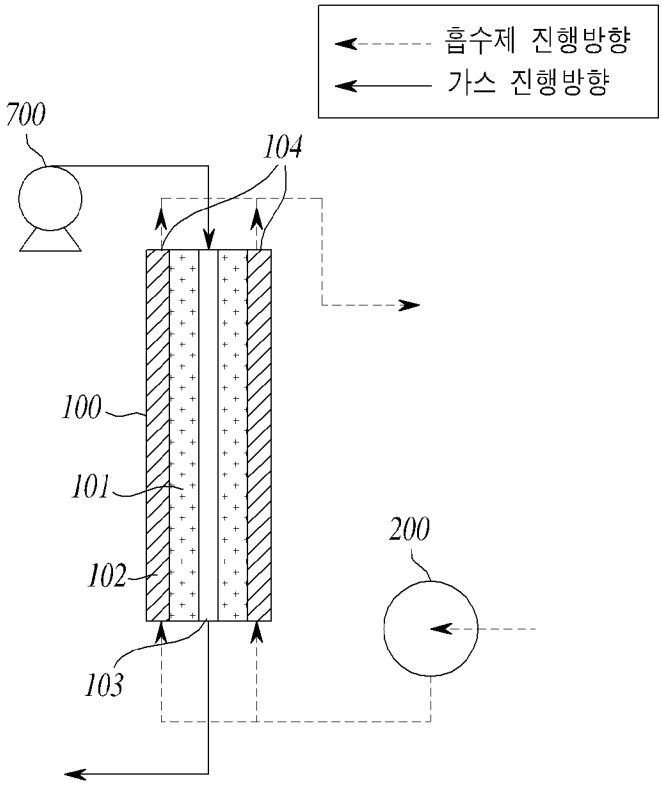
[청구항 16] 제8항 또는 제10항에 있어서,
상기 흡수 모듈 또는 탈기 모듈은 적어도 1개 이상이 직렬 연결 또는 병렬 연결 또는 직렬 병렬 혼합 연결되는 것을 특징으로 하는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 수소 회수 장치.

[도1]

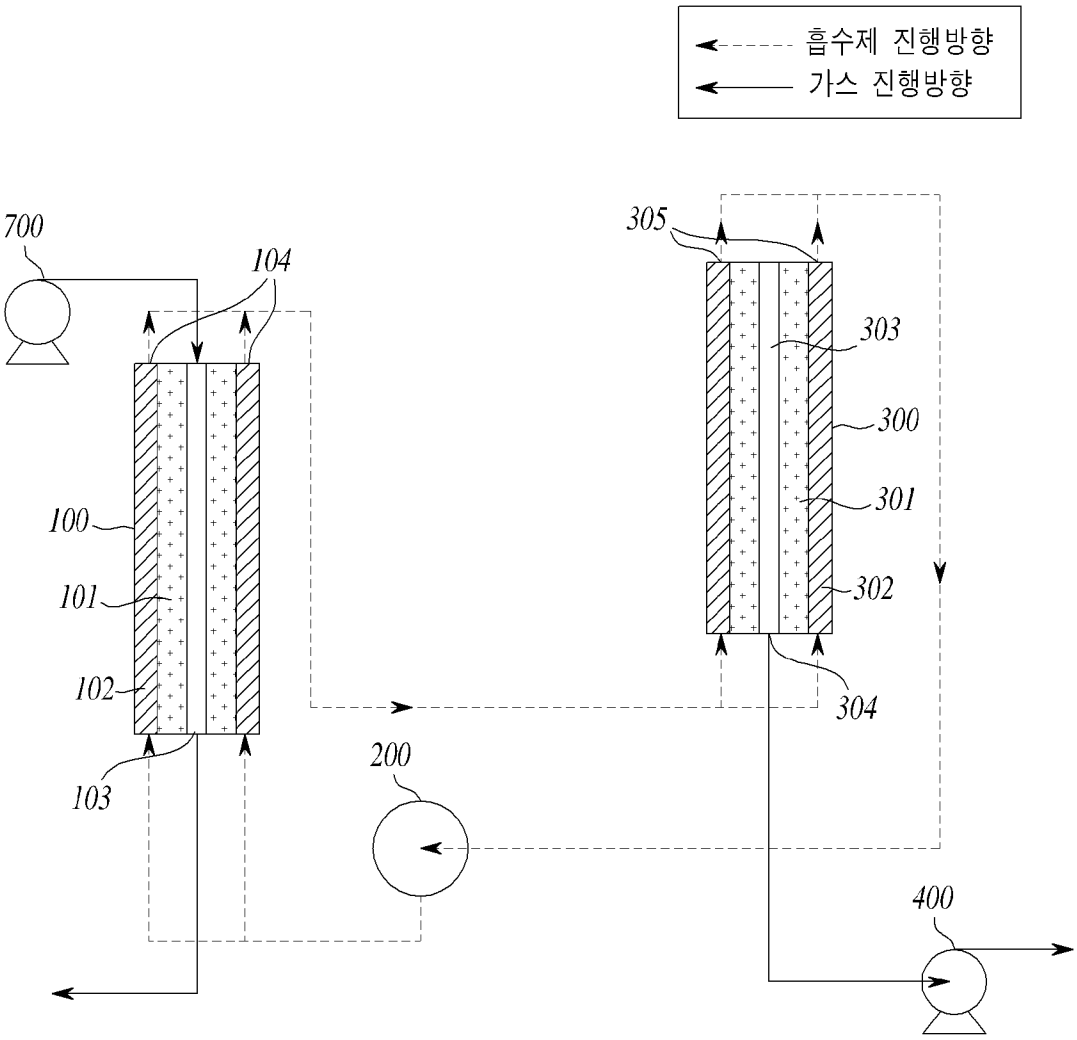
	LDG composition (%)	After WGS Reaction (%)	After Condensation (%)
H_2	0.4	21.7	38.1
N_2	9	9	15.8
CO	21.4	0.1	0.2
CO_2	4.6	25.9	45.5
H_2O	64.3	43	0.0*
O_2	0.3	-	-

	BFG composition (%)	After WGS Reaction (%)	After Condensation (%)
H_2	1.9	15.1	20.6
N_2	32.6	32.6	44.4
CO	13.3	0.1	0.1
CO_2	12.5	25.6	34.9
H_2O	39.8	26.6	0.0*
O_2	-	-	-

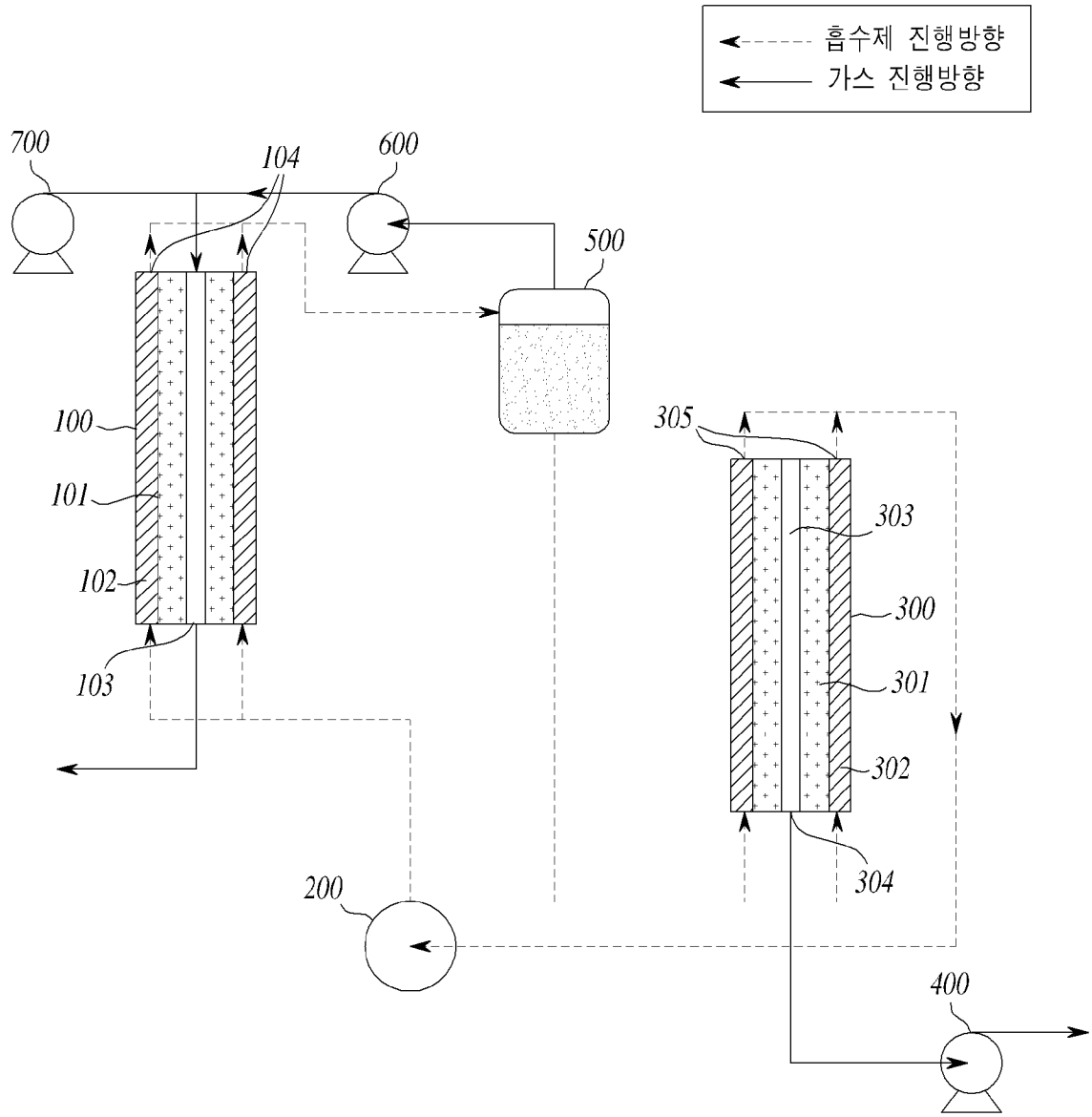
[도2]



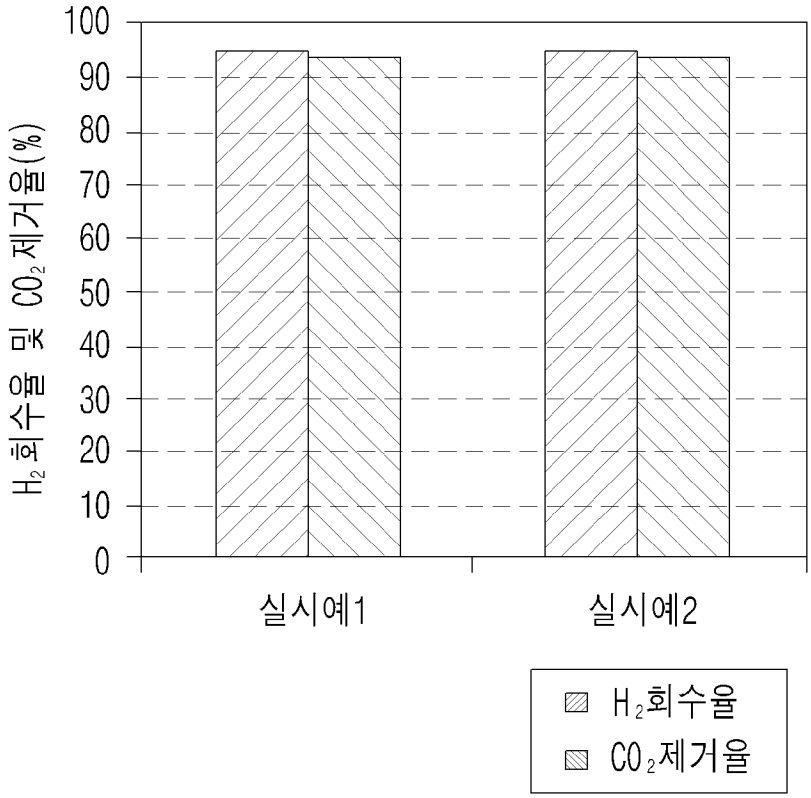
[도3]


흡수제 진행방향
가스 진행방향
700
104
305
303
300
301
302
304
100
101
102
103
200
400

[도4]


흡수제 진행방향
가스 진행방향
700
104
600
500
100
101
102
103
305
303
300
301
302
304
200
400

[도5]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
H2회수율 및 CO2제거율(%)
실시예1
실시예2
H2회수율
CO2제거율

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/015112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/50(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, C21B 7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 3/50; B01D 53/22; F27D 17/00; C01B 3/38; B01D 53/14; B01D 53/04; B01D 63/02; B01D 69/08; B01D 53/62; C21B 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrogen, H2, carbon dioxide, CO2, byproduct gas, blast furnace gas, cokes gas, exhaust gas, separation, adsorption, collecting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0049702 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 28 April 2014 See abstract; paragraphs [0028]-[0064]; claims 1-10; and figures 1, 2.	1-9,11,13-16
A		10,12
Y	KR 10-2010-0105908 A (JFE STEEL K.K.) 30 September 2010 See abstract; paragraphs [0023]-[0050]; and claims 1, 3.	1-9,11,13-16
Y	CHEN, Wei-Hsin et al., "An Evaluation of Hydrogen Production from the Perspective of Using Blast Furnace Gas and Coke Oven Gas as Feedstocks", International Journal of Hydrogen Energy, 2011, vol. 36, no. 18, pages 11727-11737 See abstract; and figure 13.	2,3
A	JP 2007-254229 A (SEKIYU COMBINAT KODO TOGO UNEI GIJUTSU KENKYU KUMIAI et al.) 04 October 2007 See paragraphs [0024]-[0052]; and claims 1-6.	1-16
A	KR 10-2004-0042656 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 May 2004 See abstract; and paragraphs [0015]-[0032].	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 MARCH 2017 (06.03.2017)	**13 MARCH 2017 (13.03.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/015112

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0049702 A	28/04/2014	KR 10-1440001 B1	12/09/2014
KR 10-2010-0105908 A	30/09/2010	CN 101978234 A	16/02/2011
		CN 101978234 B	21/05/2014
		EP 2258996 A1	08/12/2010
		EP 2258996 B1	27/04/2016
		JP 2009-133601 A	18/06/2009
		JP 2013-231584 A	14/11/2013
		JP 5325435 B2	23/10/2013
		JP 5567185 B2	06/08/2014
		TW 200948458 A	01/12/2009
		TW I405605 B	21/08/2013
		WO 2009-116674 A1	24/09/2009
JP 2007-254229 A	04/10/2007	JP 4861729 B2	25/01/2012
KR 10-2004-0042656 A	20/05/2004	KR 10-0470959 B1	11/03/2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/015112

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 3/50(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, C21B 7/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 3/50; B01D 53/22; F27D 17/00; C01B 3/38; B01D 53/14; B01D 53/04; B01D 63/02; B01D 69/08; B01D 53/62; C21B 7/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수소, H2, 이산화탄소, CO2, 부생가스, 고로가스, 코크스가스, 배출가스, 분리, 흡착, 회수

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0049702 A (한국화학연구원) 2014.04.28 요약; 단락 [0028]-[0064]; 청구항 1-10; 및 도면 1, 2 참조.	1-9,11,13-16
A		10,12
Y	KR 10-2010-0105908 A (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2010.09.30 요약; 단락 [0023]-[0050]; 및 청구항 1, 3 참조.	1-9,11,13-16
Y	CHEN, WEI-HSIN 등, "An evaluation of hydrogen production from the perspective of using blast furnace gas and coke oven gas as feedstocks," International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36권, 18호, 페이지 11727-11737 요약; 및 도면 13 참조.	2,3
A	JP 2007-254229 A (SEKIYU COMBINAT KODO TOGO UNEI GIJUTSU KENKYU KUMIAI 등) 2007.10.04 단락 [0024]-[0052]; 및 청구항 1-6 참조.	1-16
A	KR 10-2004-0042656 A (한국화학연구원) 2004.05.20 요약; 및 단락 [0015]-[0032] 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 03월 06일 (06.03.2017)	2017년 03월 13일 (13.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조기윤
전화번호 +82-42-481-5655

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/015112

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0049702 A	2014/04/28	KR 10-1440001 B1	2014/09/12
KR 10-2010-0105908 A	2010/09/30	CN 101978234 A	2011/02/16
		CN 101978234 B	2014/05/21
		EP 2258996 A1	2010/12/08
		EP 2258996 B1	2016/04/27
		JP 2009-133601 A	2009/06/18
		JP 2013-231584 A	2013/11/14
		JP 5325435 B2	2013/10/23
		JP 5567185 B2	2014/08/06
		TW 200948458 A	2009/12/01
		TW I405605 B	2013/08/21
		WO 2009-116674 A1	2009/09/24
JP 2007-254229 A	2007/10/04	JP 4861729 B2	2012/01/25
KR 10-2004-0042656 A	2004/05/20	KR 10-0470959 B1	2005/03/11